

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09129930 A**

(43) Date of publication of application: 16 . 05 . 97

(51) Int. Cl.

H01L 33/00**C23F 1/00****C23F 4/00****H01L 21/3065****H01S 3/18**(21) Application number: **08230688**

(22) Date of filing: 30 . 08 . 96

(30) Priority: 31 . 08 . 95 JP 07223896

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor: **NITTA KOICHI
ISHIMATSU SUMIO**(54) **MANUFACTURE OF BLUE LIGHT EMITTING
ELEMENT USING COMPOUND SEMICONDUCTOR**

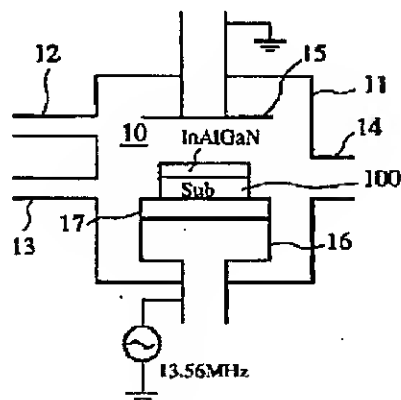
control can be realized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make such an etching gas that becomes the object of fluorocarbon gas control unnecessary by etching a second clad layer and an active layer composed of gallium nitride semiconductors with an etching gas containing boron trichloride and chlorine.

SOLUTION: After a sapphire substrate 100 is set on a quartz plate 17, a vacuum chamber 11 is evacuated to a vacuum. Then boron trichloride BCl_3 and chlorine Cl_2 are respectively introduced to the chamber 11 at rates of 50sccm and 5sccm through a first reaction gas introducing pipe 13 and a second reaction gas introducing pipe 13 and high-frequency electric power of 13.56MHz in frequency is supplied between first and second electrodes. As a result, the plasma of the reaction gases is generated in the chamber 11 and the laminated body of the gallium nitride semiconductors can be dry-etched. Therefore, a dry etching method which can etch a wide range of semiconductors, especially, GaN compound semiconductors without using such an etching gas that becomes the object of the fluorocarbon gas



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-129930

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
C 2 3 F 1/00	1 0 2		C 2 3 F 1/00	1 0 2
4/00			4/00	A
				E
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 S 3/18	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-230688

(22)出願日 平成8年(1996)8月30日

(31)優先権主張番号 特願平7-223896

(32)優先日 平7(1995)8月31日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 新田 康一

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 石松 純男

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

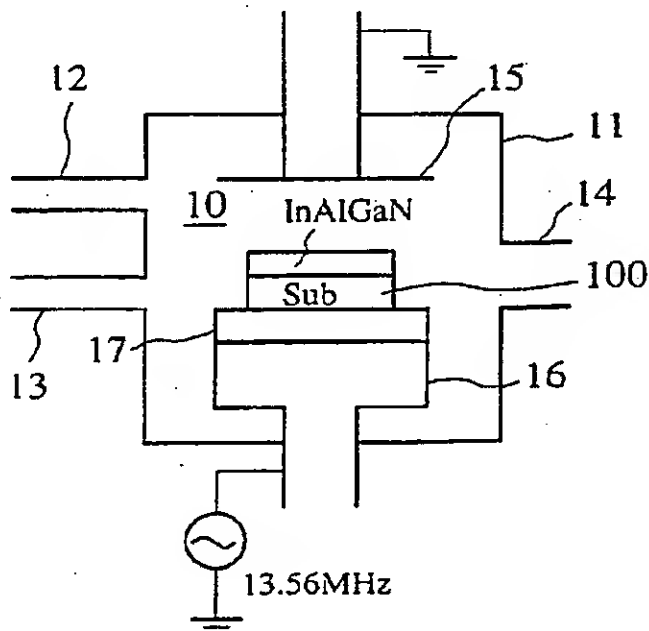
(74)代理人 弁理士 三好 秀和 (外3名)

(54)【発明の名称】 化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 操作が容易で適用範囲の広い窒化ガリウム系化合物半導体のドライエッチング方法を提供する。

【解決手段】 三塩化ホウ素 (BCl₃) と塩素 (Cl₂) を含むエッチングガスを使用した平行平板型プラズマエッチングにより p-In_{0.5}Al_{0.5}GaN および n-In_{0.5}Al_{0.5}GaN 層を選択的にエッチングし、青色発光ダイオードを製造する方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第1のクラッド層と、実質的に真性（intrinsic）な窒化ガリウム系半導体から成る活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第2のクラッド層からなる積層体を形成する工程と、

三塩化ホウ素と塩素を含むエッチングガスによって前記第2のクラッド層および前記活性層をエッチングする工程とからなる化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項2】 前記エッチングガスには、三塩化ホウ素と塩素が夫々20%以上含まれている特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項3】 前記エッチングは、高周波電力によるプラズマ放電によって行われる特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記第1のクラッド層は、n型のIn, Al, Ga, ..., N化合物半導体であり、前記活性層は、真性のIn, Al, Ga, ..., N化合物半導体であり、前記第2のクラッド層は、p型のIn, Al, Ga, ..., N化合物半導体である特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記積層体形成工程の前に第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成るバッファ層を、サファイヤ基板上に積層する、

組成x, yの値は、前記バッファ層については、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ 、前記第1のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 1$ 、前記活性層については、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、前記第2のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.0$ である特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記エッチングは平行平板型のプラズマエッチングである特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記エッチングは酸化膜とフォトリソトとの2層マスクをエッチング用マスクとした選択エッチングである特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項8】 前記選択エッチングにより、ほぼ垂直の側壁を有したU溝を形成する特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項9】 前記選択エッチングの後に、前記選択エッチングで形成されたU溝の底部に電極を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項10】 第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第1のクラッド層と、実質的に真性（intrinsic）な窒化ガリウム系半導体から成る活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第2のクラッド層からなる積層体を形成する工程と、

c)な窒化ガリウム系半導体から成る活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第2のクラッド層からなる積層体を形成する工程と、

該第2のクラッド層の上部に第1のエッチング用マスクを形成する工程と、

該第1のエッチング用マスクを用いて該積層体の少なくとも一部を三塩化ホウ素と塩素を含むエッチングガスを用いてエッチングする第1のドライエッチング工程と、

該第1のエッチング用マスクを除去後、新たな第2のエッチング用マスクを該第2のクラッド層の上部に形成する工程と、

該第2のエッチング用マスクを用いて該第2のクラッド層および該活性層をエッチングする第2のドライエッチング工程とからなる化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項11】 前記第1のエッチング用マスクは酸化膜とフォトリソトから成る2層マスクであることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項12】 前記第2のエッチング用マスクは酸化膜とフォトリソトから成る2層マスクであることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項13】 前記第1および第2のドライエッチング工程は平行平板型プラズマエッチング装置を用いたプラズマエッチングであることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項14】 前記第2のドライエッチング工程に引き続き、前記第2のエッチング用マスクを用いて前記第1のクラッド層の一部をエッチングする工程ことを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項15】 前記第1のクラッド層のエッチングの後に前記第1のクラッド層の一部に第1の電極層を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項16】 前記第2のクラッド層の上部の一部に第2の電極層を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項17】 前記第1のクラッド層は、n型のIn, Al, Ga, ..., N化合物半導体であり、前記活性層は、真性のIn, Al, Ga, ..., N化合物半導体であり、前記第2のクラッド層は、p型のIn, Al, Ga, ..., N化合物半導体であることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項18】 前記積層体形成工程の前に第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成るバッファ層を、サ

ァイヤ基板上に積層する工程を更に含み、組成 x 、 y の値は、前記バッファ層については、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ 、前記第1のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 1$ 、前記活性層については、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、前記第2のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.0$ であることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム系III-V族間(GaN-based III-V compound semiconductor)化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法に関し、特に、窒化ガリウム系III-V族間化合物半導体のドライエッチング技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、GaN、In、Ga、N、Ga、Al、Nといった、窒化ガリウム系化合物半導体が、青色発光ダイオード(LED)や青色レーザーダイオード(LD)の材料として、注目されている。この化合物半導体を使うことによって、これまで十分高い発光強度を得ることが困難であった青色光を発するLEDやLDを得ることが可能となってきた。

【0003】窒化ガリウム系化合物半導体を使った青色発光素子としては、例えば、特開平5-63266に記載されているようなものがあつた。図16に、このような従来のLEDの構造を示す。すなわち、青色発光素子2は、サファイヤ基板100の上にバッファ層201を介して積層されたn型GaN半導体層202、p型GaN半導体層203からなっている。これらn型GaN半導体層202、p型GaN半導体層203間の空乏層に、キャリアを注入することによって発光を行うことができる。このような青色発光素子を製造するには、先ずサファイヤ基板100を用意し、その上にMO-CVD法等を用いて窒化ガリウムからなる各半導体層201、202、203を積層していく。その後、その積層基板をCVDの反応室から取り出して、窒化ガリウム半導体の積層体に必要なエッチングを施す。最後に、その積層基板を、適当な大きさに切り分けて個々のチップを分離する。

【0004】窒化ガリウム系半導体は、化学的に非常に安定で、塩酸、硫酸、フッ化水素酸等の酸やそれらの混合液には溶解せず、現状ではウェットエッチングは不可能である。従って、ドライエッチングを用いなければならない。その様なドライエッチングとしては、特開平1-278025号又は特開平1-278026号に記載されている方法がある。これらの公報においては、四塩化炭素(CCl₄)又は2フッ化2塩化炭素(CCl₂F₂)ガスによるドライエッチングが提案されている。

【0005】

10

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、2フッ化2塩化炭素(CCl₂F₂)は、フロンガス規制の対象となっており、排ガスの処理等の取り扱いが難しく、特別な配慮を行う必要がある。一方、四塩化炭素(CCl₄)を用いた方法では、その様な問題はないが、2フッ化2塩化炭素(CCl₂F₂)を用いた方法に比較して、エッチング速度が非常に遅く生産性があがらないという他の問題がある。更に、常温では液体のため圧力や流量を一定に維持することが困難で取扱が厄介だという問題もある。

【0006】従って、本発明の目的は、操作が容易で適用範囲の広い窒化ガリウム系化合物半導体のドライエッチング方法を提供することである。

【0007】本発明の他の目的は、上記窒化ガリウム系化合物半導体のドライエッチング方法を用いて、製造歩留りが高く、高品質な窒化ガリウム系青色発光素子を得ることが可能な製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によるドライエッチングは、三塩化ホウ素(BCl₃)と塩素(Cl₂)を含むエッチングガスを使用する。

【0009】又、本発明による青色発光素子の製造方法は、第1の導電型を持つ第1の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真性(intrinsic)な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型を持つ第2の窒化ガリウム系半導体層からなる積層体を形成する工程と、三塩化ホウ素と塩素とからなるエッチングガスによってこの積層体を所定の深さまでドライエッチングを行なう工程とを少なくとも有する。“実質的に真性”とは故意には不純物を添加(dope)していないという意である。

【0010】以上のような構成により、本発明によれば、フロンガス規制の対象となるようなエッチングガスを使うことなく、広い範囲の半導体に適用可能なドライエッチングが実現する。

【0011】また以上のような構成により、高品質の青色発光ダイオード等を簡単かつ高歩留りで製造できる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態について、図面を用いながら説明する。

【0013】図1を参照して、本発明による窒化ガリウム系半導体のエッチング方法を説明する。図1は、本発明によるドライエッチングを行なうことのできる平行平板型プラズマエッチング装置の概略図である。このプラズマエッチング装置10は、真空チャンバ11、第1の反応ガス導入管12、第2の反応ガス導入管13、排気管14、第1の電極15、第2の電極16、第2の電極16上に載置された石英板17とからなっている。石英板17は第2の電極16からエッチング用試料を絶縁す

50

ると共に第2の電極16からの金属のコンタミネーションを防止するための電極カバーの役割を果たしている。図1においてエッチング用試料、すなわち窒化ガリウム系半導体の積層体をその表面に形成したサファイヤ基板100を、石英板17上に載置した後、真空チャンバ11内を 1×10^{-2} Pa程度迄、排気する。そして、第1の反応ガス導入管12から三塩化ホウ素BCl₃を50 sccmで、第2の反応ガス導入管13から塩素Cl₂を5 sccmで導入すると共に、第1の電極15と第2の電極16間に、13.56MHzの高周波(RF)電力が供給される。すると、真空チャンバ11内に反応ガスのプラズマが生成され、窒化ガリウム系半導体の積層体のドライエッチングを行なうことができる。ドライエッチング中、反応圧力は1 Paで、基板温度は5℃に保たれる。反応圧力の調整は排気管14と真空ポンプの間に接続されたバタフライバルブ等のコンダクタンス調整バルブにより調整すればよい。基板温度を5℃に保つのは、後述するように、選択エッチングに用いるマスク材のレジストの耐性を保つためと、高温によるレジストの変質を防止し、剥離が困難になるドライブを防ぐためである。

【0014】まず、第1の反応ガス導入管12から供給されるBCl₃と、第2の反応ガス導入管13から供給されるCl₂との流量比を色々変えて、エッチングレートがどのように変化するかを説明する。窒化ガリウム系n型半導体の場合は、BCl₃のみでもある程度のエッチング効果は期待できる。しかし、その他の窒化ガリウム系半導体、特に窒化ガリウム系p型半導体をエッチングするには、これら2つのエッチングガスが不可欠である。エッチング圧力1 Pa、RF出力120 Wにおいて、BCl₃とCl₂との流量比を色々変えた場合の窒化ガリウム系p型半導体のエッチングレートがどのように変化するかを調べた結果を図2に示す。図2から明らかのように、Cl₂/(Cl₂+BCl₃)が0.02から0.8の時にのみ、高いエッチングレートが得られ、ドライエッチングの効果が現れることが分かる。より詳細に説明すると、反応ガスにCl₂が1%以上含まれていれば、期待するドライエッチングの効果が現れることが分かる。これは、窒化ガリウム系p型半導体をエッチングするには、Cl₂の反応性とBCl₃のスパッタの効果が、相乗的に現れる必要があるためと思われる。

【0015】図3はRF出力120 W、エッチング圧力5 Paにおいて、Cl₂の流量を5 sccm一定とした場合の窒化ガリウム系p型半導体のエッチングレートのBCl₃の流量依存性を示す図で、BCl₃が10 sccm以上でほぼ一定のエッチングレートが得られることがわかる。図4はRF出力120 W、エッチング圧力5 Paにおいて、BCl₃の流量を5 sccm一定とした場合の窒化ガリウム系p型半導体のエッチングレートの

Cl₂の流量依存性を示す図で、Cl₂5 sccm付近で最大値に達した後、除去にエッチングレートは低下していることがわかる。図5は窒化ガリウム系p型半導体のエッチングレートの真空チャンバ11内の圧力依存性、すなわちエッチング圧力依存性を、RF出力120 W、BCl₃流量5 sccm、Cl₂流量5 sccmにおいて測定した結果で、エッチング圧力1 Paでほぼ最大のエッチングレートとなり、さらに圧力を高くするとエッチングレートは徐々に低下することがわかる。図6はエッチング圧力5 Pa、BCl₃流量5 sccm、Cl₂流量5 sccmにおける窒化ガリウム系p型半導体のエッチングレートの第1の電極15と第2の電極16の間に印加するRF電力依存性、すなわち、RF出力依存性を示す図である。エッチングレートはほぼRF出力に比例して増大していることがわかる。図2～6に示した条件のうち、エッチングレートの高い条件ではp型GaN、n型GaN、p型InGa_{0.5}N、n型InGa_{0.5}N、p型InAlGa_{0.5}N、n型InAlGa_{0.5}NおよびSiO₂のエッチングレートはほぼ同程度のエッチングレートである。

【0016】以上説明したように、BCl₃とCl₂を用いたプラズマエッチングによれば、フロンガス規制の対象となるようなエッチングガスを使うことなく、広い範囲の半導体、特にGaN系の化合物半導体に適用可能なドライエッチングが実現する。又、エッチング速度も、十分大きく、生産効率も高くなる。これらのことから、本発明では、BCl₃流量50 sccm、Cl₂流量5 sccm、エッチング圧力1 Pa、RF出力120 Wを最適な窒化ガリウム系半導体のエッチング条件として選定した。この条件によるプラズマエッチングはアンダーカットも少なく、ほぼ垂直の側壁を有したU溝を形成することが可能で、しかもエッチング時の半導体基板に与えるダメージも少ない。

【0017】次に図7、図8および図9～13を参照して、上記のドライエッチングを用いた本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの製造方法を説明する。図7は本発明の製造方法による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオード1の組立工程直前の断面図である。図7に示すようにサファイヤ基板100の上に、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層101、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102が形成され、その上に、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103、窒化ガリウム系半導体活性層104、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層106及び窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102に接続したn側電極108と窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105に接続したp側電極107が形成されている。n側電極107はp型半導体コンタクト層106の表面からp型半導体クラッド層105、活性層104、n型半導体クラッド層1

03を貫通して設けられた溝部の底部にn型半導体コンタクト層102を露出させ、n型半導体コンタクト層102とオーミック接触するように形成されている。より具体的には各層101~106に用いる窒化ガリウム系半導体として、In, Al, Ga..., N化合物半導体を用いている。これは、その組成 (mole fraction) x, y を調整することで、広範囲の青色発光を実現することができるからである。ここで、組成 x, y は、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ と、 $x + y \leq 1$ を満たしている。

【0018】窒化ガリウム系n型半導体バッファ層101は、窒化ガリウム系半導体コンタクト層102と、サファイヤ基板100との格子間の不整合を緩和するものである。In, Al, Ga..., Nの各組成値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5$ に選ばれる。窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102は、n側電極108に対して良好なオーミック接触を得るためのものである。In, Al, Ga..., Nの各組成値は、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102の場合、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0 \leq y \leq 0.3$ に選ばれる。やはり、n型とするために、シリコン (Si) やセレン (Se) といった不純物が添加されているが、その不純物濃度は、 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103は、発光領域を形成するpin接合のn側を構成する。n型半導体クラッド層103に用いるIn, Al, Ga..., Nの各組成値は、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1$ に選ばれる。又、やはり、n型とするために、SiやSeといった不純物が添加されているが、その不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。窒化ガリウム系半導体活性層104は、発光領域の中心となる領域を形成する層で故意には不純物をドーピングしていない層、すなわち実質的に真性半導体の層である。活性層104に用いるIn, Al, Ga..., Nの各組成値は、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.6, 0 \leq y \leq 0.5$ に選ばれる。窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105は、発光領域を形成するpin接合のp側を構成する。p型半導体クラッド層105に用いるIn, Al, Ga..., Nの各組成値は、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103及び窒化ガリウム系半導体活性層104との関係で、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1.0$ に選ばれる。又、p型とするために、マグネシウム (Mg)、ベリリウム (Be)、亜鉛 (Zn) といった不純物が添加されている。不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。窒化

ガリウム系p型半導体コンタクト層106は、p側電極107へのコンタクト面を設けるためのものである。p型半導体コンタクト層106に用いるIn, Al, Ga..., Nの各組成値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0 \leq y \leq 0.3$ に選ばれる。又、p型とするために、やはりMg、Be、Znといった不純物が添加されている。不純物濃度は、 $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

【0019】p側電極107は、窒化ガリウム系半導体活性層104の発光にたいして透明な電極である。具体的には、ITO (インジウム・ティン・オキサイド) のような金属と酸素の化合物から形成されるが、Al、Ni、Pt、Pd等の金属を十分薄く形成してもよい。n側電極108は、もう一方の電極であるが、特に透明である必要はない。例えば、Ti、Al、Ni、Pt、Pd等の金属で形成してもよい。

【0020】以上の設定では、In, Al, Ga..., Nの各組成値は、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103及び窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105のバンドギャップが、窒化ガリウム系半導体活性層104のバンドギャップよりも大きくなるよう決められている。このようにすることによって、窒化ガリウム系半導体活性層104へ注入されるキャリアの量を多くし、発光強度を更に向上させることができる。

【0021】次に図7に示した青色発光ダイオードの製造方法を図8および図9~13を用いて説明する。

【0022】a) サファイヤ基板100の上にMO-CVD等を用いて図9に示すようにn-In, Al, Ga..., Nバッファ層101, n-In, Al, Ga..., Nコンタクト層102, n-In, Al, Ga..., Nクラッド層103, ノンドープIn, Al, Ga..., N活性層104, p-In, Al, Ga..., Nクラッド層105, p-In, Al, Ga..., Nコンタクト層106を連続的に積層する。例えば、nクラッド層103の厚さは0.1 μm 、活性層104の厚さは0.2 μm 、pクラッド層105の厚さは0.5 μm 、pコンタクト層106の厚さは0.1 μm とする。図8に、これらの各層を連続成長するためにMO-CVD装置の概略の一例を示す。この装置は高周波 (RF) 誘導加熱方式の減圧CVD炉で、真空チャンバ20と、その中に設けられた基板ホルダ21と、反応ガス導入管22と、排気管23と、基板ホルダ21に置かれた基板を加熱する高周波コイルとからなっている。ただし高周波コイルは簡単化のため図示を省略している。図8を用いた連続エピタキシャル成長はまず、基板ホルダ21にサファイヤ基板100を載置し、真空チャンバ20内を $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ まで排気する。その後、高周誘導加熱によりサファイヤ基板100を昇温し、所定の温度に維持すると共に、有機金属を含む反応ガスを導入する。反応ガスとしては、例えば、850℃~1050℃の基

板温度においてGa(CH₃)₃、In(CH₃)₃、Al(CH₃)₃、及びNH₃等を用いればよく、これらの原料ガスは水素や窒素等からなるキャリアガスと共に導入される。成長圧力は、約1Paである。このようにして、バッファ層101～コンタクト層106までの窒化ガリウム系半導体の連続成長が行われる。その際、反応ガスの夫々の成分比率を切り替えて、各層の成分比を調節する。又、不純物を添加するために、適宜モノシラン(SiH₄)やビスシクロペンタジエニールマグネシウム(CP₂Mg)等を導入する。

【0023】(b)次にその上部にバッファ層101～コンタクト層106が連続的に堆積したサファイア基板100をCVD炉から取り出し、p-In、Al、Ga、Nコンタクト層106の上部にスパッタリング法又はCVD法等を用いてエッチング用マスクとしての酸化膜(SiO₂膜)111を形成する。SiO₂膜を形成するためのCVD法はプラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法のいずれでもよい。そして図10に示すように所定のフォトリソグラフィ技術により酸化膜111の上にフォトレジスト112のパターニングをする。フォトレジストは例えばAZ等のポジレジストを用いればよい。酸化膜は例えば300nmの厚さ、フォトレジストは例えば3μmの厚さとする。

【0024】(c)図10に示すフォトレジスト112と酸化膜111からなる2層マスクをプラズマエッチング用マスクとして図11に示すようにCl₂、及びBCl₃を用いた平行平板型プラズマエッチングによりp-コンタクト層106、p-クラッド層105、ノンドープ活性層104、n-クラッド層103をエッチングし、深さ1、2μmのU溝113を形成し、nコンタクト層102が露出させる。nコンタクト層102の一部をさらにエッチングしてもよい。このプラズマエッチングはBCl₃の流量50sccm、Cl₂の流量5sccm、エッチング圧力1Pa、RE出力120Wで10分間行なえばよい。

【0025】(d)プラズマエッチング用マスク材として用いたフォトレジスト112をNaOHで除去し、酸化膜111をHFで除去後、基板を洗浄する。所定のスライトエッチングを行ったpコンタクト層106の上に、CVD法あるいはスパッタリング法によりp側電極107用のITO膜を形成する。このp側電極107のパターニングはいわゆるリフト・オフ法によるもので、ITO膜107の堆積の前に、ITO膜107がコンタクトする部分以外の半導体層をフォトレジスト114で被膜してから、図12に示すようにITO膜107を堆積する。その後フォトレジスト114を除去すればpコンタクト層106の上部のみにp側電極107のパターンが形成される。

【0026】(e)次に図13に示すようにU溝の底部にn側電極108を形成する。n側電極108の形成も

リフト・オフ法を用いる。すなわちn側電極108形成部分以外をフォトレジスト115でカバーし、Ti、Al、Ni等の金属材料108をスパッタリング法又は真空蒸着法で堆積し、その後フォトレジストを除去すれば、U溝の底部のみにn側電極108が形成できる(図7参照)。

【0027】(f)このようにして、青色発光素子の基本構造が完成した後、ダイシング工程を行う。すなわちダイヤモンドカッターで前もってメサエッチングされたスクライプライン上を切断し、適当な大きさに切り分けて多数のチップを得る。そしてこれらのチップを所定のステム(ワイヤーフレーム)にマウントし、ワイヤボンディング後モールドリングすれば本発明の青色LEDが完成する。

【0028】なお、上記の説明で省略したが、ダイシング用のスクライプラインのメサエッチングは、上記

(b)、(c)で説明したU溝113のエッチングの前に行う。すなわち上記(a)の連続エピタキシーの直後にSiO₂膜を堆積し、SiO₂膜とフォトレジストの2層マスクを用いて、BCl₃とCl₂を用いたドライエッチングで行う。これは、窒化ガリウム系半導体の積層体が形成された基板を、多数のチップに切り分ける際、その切り口で半導体の特性が悪影響を受けるので、予め窒化ガリウム系半導体の積層体に溝をつけておくのである。これはメサ型の半導体一般で行われていることであるがGa-N系では、従来は良好なメサエッチングはできなかったのである。本発明においては、カットを行うスクライプラインの位置に沿って、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103、窒化ガリウム系半導体活性層104、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層106をプラズマエッチングによって容易かつ正確に部分的に取り除くことができる。この後、フォトレジストとSiO₂膜とを除去し、基板表面を洗浄後、上記(b)で説明したSiO₂膜111のCVDを行なえばよい。結局メサエッチングをドライエッチングで行う場合は、SiO₂膜の形成を2回行うことになる。

【0029】即ち、本発明のBCl₃+Cl₂ガスを用いたプラズマエッチングによれば、エッチング表面となるnコンタクト層102のコンタクト抵抗が、通常成長されたコンタクト層のコンタクト抵抗10⁻³Ωcm²より、1桁から2桁低い10⁻⁴～10⁻⁵Ωcm²が実現できている。これは本発明のプラズマエッチングによるnコンタクト層のダメージが少ないことや、エッチング時窒素の空孔(vacancy)ができ、この窒素の空孔がn型となるためエッチング表面のキャリア密度が増加するためと考えられる。したがって本発明によれば、発光素子が実現できる。更に、エッチングダメージを少なくするためには、エッチング終了にかけて、ガス流量を変えれば良い。例えば、BCl₃を50SCCMから5SCC

Mへ徐々に減らしていき、同時にC1₁を5SCCMから10SCCMへ徐々に増やしていくことでそれが実現される。

【0030】上記説明では青色LEDについて説明したが、青色LDでも同様に高効率で製造歩留りの高い製品が実現できる。

【0031】次に図14(a)及び図14(b)を参照して、本発明による化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法の別の例を説明する。図14(a)は青色発光素子の平面図、図14(b)は図14(a)のA-A断面図である。

【0032】図14(b)に示すようにサファイヤ基板700の上に、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層701、窒化ガリウム系真正半導体層702が形成され、その上に、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703、窒化ガリウム系半導体活性層704、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層705、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706及び窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703に接続したn側電極708と窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706に接続したp側電極707及びパッド710が形成されている。又、パッド710と窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706との直接の接触は、酸化シリコン層709によって避けられている。更に、p側電極707の上部には、酸化シリコン層711の保護膜が設けられている。

【0033】1例として、サファイヤ基板700の厚みは70 μ m、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層701の厚みは300-400 \AA 、窒化ガリウム系真正半導体層702の厚みは4 μ m、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703の厚みは4 μ m、窒化ガリウム系半導体活性層704の厚みは0.2 μ m、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層705の厚みは0.4 μ m、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706の厚みは0.1 μ mである。n側電極708は、金とチタンとの2重層となっており、チタンが直接窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703に接続し、金がコンタクト表面を形成する。パッド710は、n側電極708と同様に、金とチタンとの2重層となっている。又、p側電極707は、ニッケル/金/ニッケルの3重層又は金/ニッケルの2重層となっている。

【0034】又、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703の不純物濃度は $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 乃至 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層705の不純物濃度は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 乃至 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706の不純物濃度は $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 乃至 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ である。

【0035】窒化ガリウム系半導体活性層704に用いる窒化ガリウム系半導体としては、In, Al, Ga, ..., N化合物半導体を用いている。その組成(mole fraction) x, yを調整することで、広範囲の青色発光を

実現することができる。組成x, yは、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ と、 $x + y \leq 1$ を満たしている。その他の窒化ガリウム系半導体は、GaNを基本としている。

【0036】又、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703迄のエッチングは、最初の例で既に述べた方法によって行う。尚、ドライエッチングの場合、エッチング形状は、任意に制御性よくできるので、図14(a)に示したような形状も容易に形成可能となっている。

【0037】次に図15(a)及び図15(b)を参照して、本発明による化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法の更に別の例を説明する。ここでは半導体レーザーを利用している。図15(a)は青色発光素子の平面図、図15(b)は図15(a)のA-A断面図である。

【0038】図15(b)に示すようにサファイヤ基板800の上に、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層801、窒化ガリウム系真正半導体層802が形成され、その上に、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層803、窒化ガリウム系半導体クラッド層804、窒化ガリウム系真正半導体活性層805、窒化ガリウム系p型半導体の第1クラッド層806、窒化ガリウム系p型半導体層807、窒化ガリウム系p型半導体の第2クラッド層808、窒化ガリウム系p型半導体キャップ層809、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層803に接続したn側電極811、及び窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810に接続したp側電極812が形成されている。

【0039】各層801-810は、夫々In, Al, Ga, ..., Nの組成の窒化ガリウム系半導体からなり、夫々の組成値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$

に選ばれる。又、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810を積層する前に、窒化ガリウム系p型半導体の第2クラッド層808と窒化ガリウム系p型半導体キャップ層809は、適当な幅にエッチングされ、エッチング部分にIn, Al, Ga, ..., Nの組成の高抵抗窒化ガリウム系半導体層813が形成され、その上で窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810が積層される。

【0040】窒化ガリウム系真正半導体活性層805は、量子井戸として形成されており、単層の場合100 \AA -500 \AA の厚みであり、複数層の場合には10 \AA -100 \AA の異なるバンドギャップの層を10数層交互に積層して形成する。

【0041】各層801-810に用いる窒化ガリウム系半導体としては、In, Al, Ga, ..., Nの組成の化合物半導体を用いている。ここで各組成値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x$

$\leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1$ に選ばれるが、一般に窒化ガリウム系真正半導体活性層805のバンドギャップが、それを挟むクラッド層のバンドギャップよりも小さくなるようにしなければならない。

【0042】又、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層803迄のエッチングは、最初の例で既に述べた三塩化ホウ素(BCl_3)と塩素(Cl_2)を含むエッチングガスを使用した方法によって行う。更に、このレーザーの共振器端面、即ち図15(a)で上下端、図15(b)で紙面に平行な面も、同様の方法で行う。

【0043】

【発明の効果】以上詳細に説明したように本発明の $\text{BCl}_3 + \text{Cl}_2$ ガスを用いたプラズマエッチングによれば、エッチング表面となるnコンタクト層102のコンタクト抵抗が、通常成長されたコンタクト層のコンタクト抵抗 $10^{-2} \Omega \text{cm}^2$ より、1桁から2桁低い $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ が実現できている。これは本発明のプラズマエッチングによるnコンタクト層のダメージが少ないことや、エッチング時窒素の空孔(vacancy)がで

き、この窒素の空孔がn型となるためエッチング表面のキャリア密度が増加するためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のドライエッチングを行なう装置を示す模式図である。

【図2】本発明のドライエッチングにおけるエッチングレート依存性を示す図である。

【図3】本発明のドライエッチングにおけるエッチングレート依存性を示す図である。

【図4】本発明のドライエッチングにおけるエッチングレート依存性を示す図である。

【図5】本発明のドライエッチングにおけるエッチングレート依存性を示す図である。

【図6】本発明のドライエッチングにおけるエッチングレート依存性を示す図である。

【図7】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造を示す断面図である。

【図8】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造を形成するCDV装置を示す概略図である。

【図9】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図10】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図11】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図12】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

10 【図13】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図14】(a)は本発明による方法で作成した青色発光素子の平面図、(b)は(a)のA-A断面図である。

【図15】(a)は青色発光素子の平面図、(b)は(a)のA-A断面図である。

【図16】従来の窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造の断面図である。

【符号の説明】

10 プラズマエッチング装置

11 真空チャンバ

13 反応ガス導入管

14 排気管

15 第1の電極

16 第2の電極

17 石英板

100、700 サファイヤ基板

101、801 窒化ガリウム系n型半導体バッファ層

30 102、803 窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層

103 窒化ガリウム系n型半導体クラッド層

104、805 窒化ガリウム系半導体活性層

105、808、806 窒化ガリウム系p型半導体クラッド層

106、810 窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層

107 p側電極

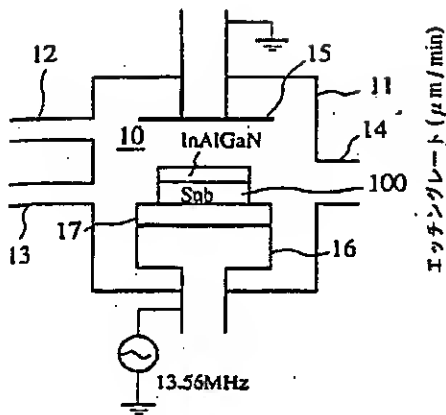
108 n側電極

40 111 酸化膜

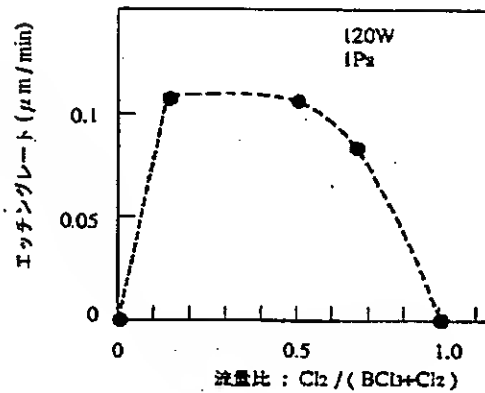
809 窒化ガリウム系p型半導体キャップ層

813 高抵抗窒化ガリウム系半導体層

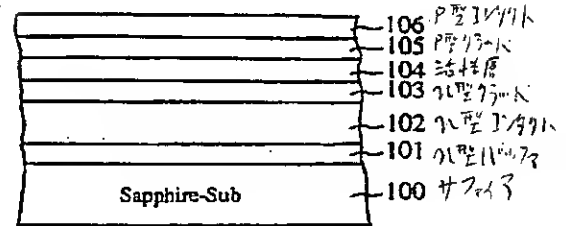
【図1】



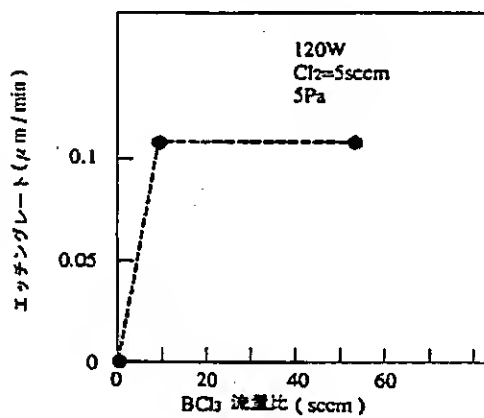
【図2】



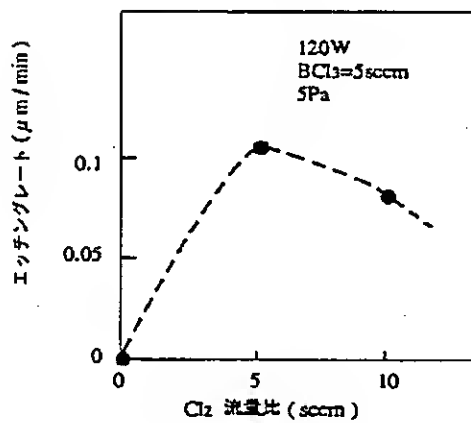
【図9】



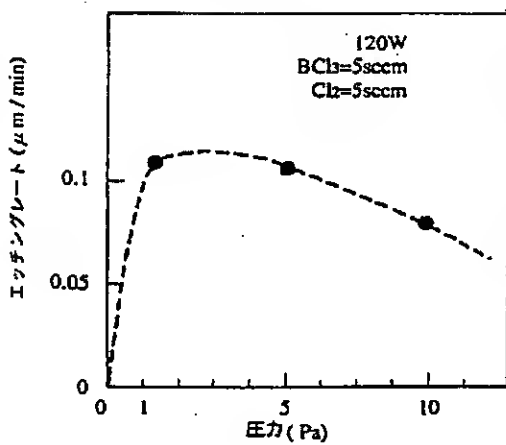
【図3】



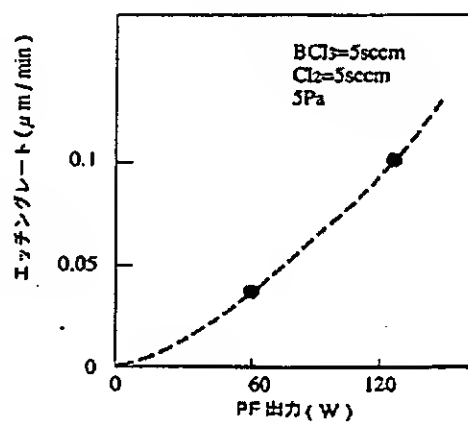
【図4】



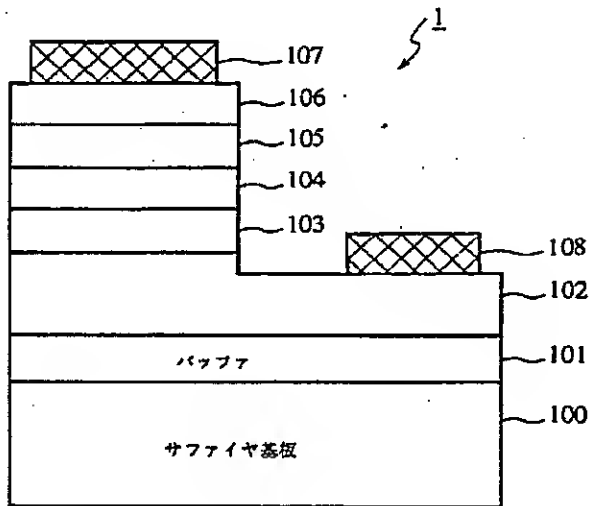
【図5】



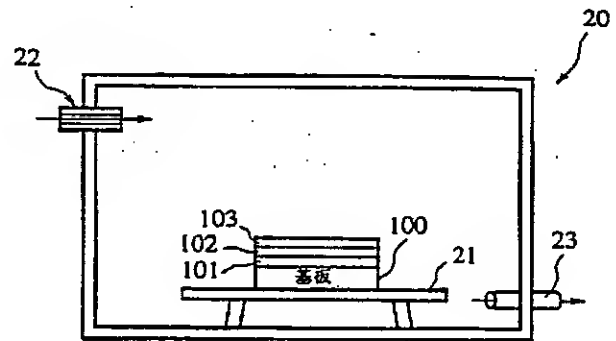
【図6】



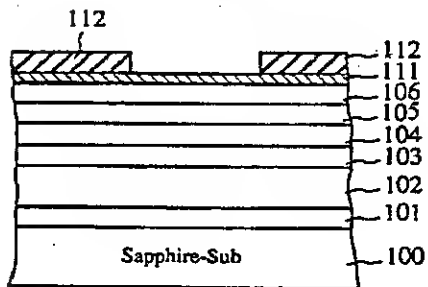
【図7】



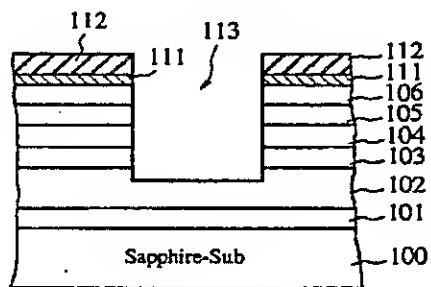
【図8】



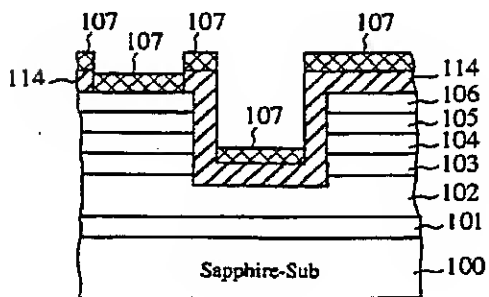
【図10】



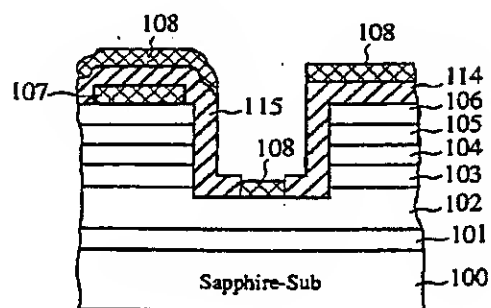
【図11】



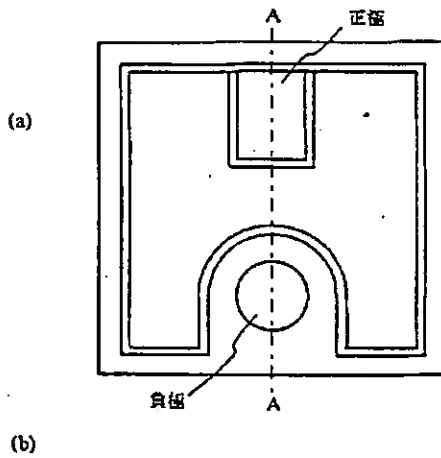
【図12】



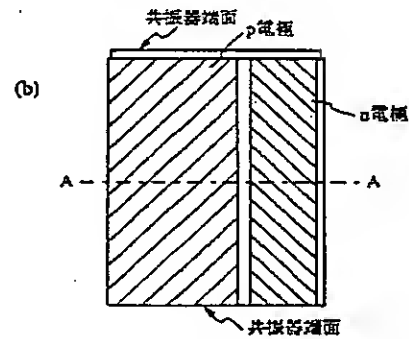
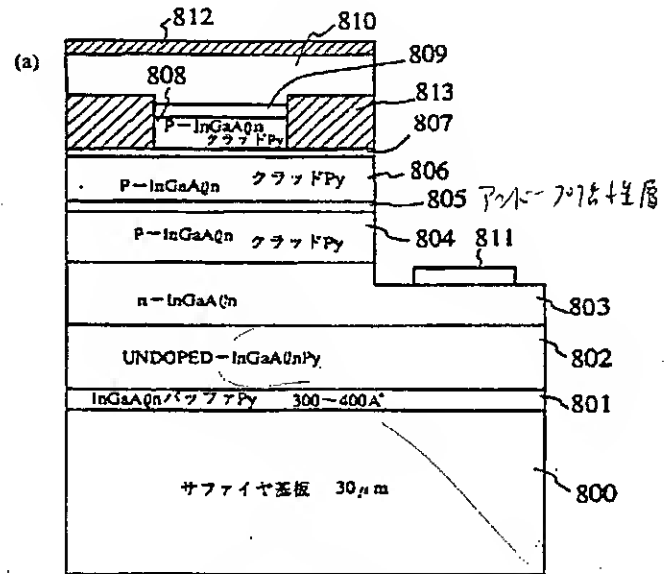
【図13】



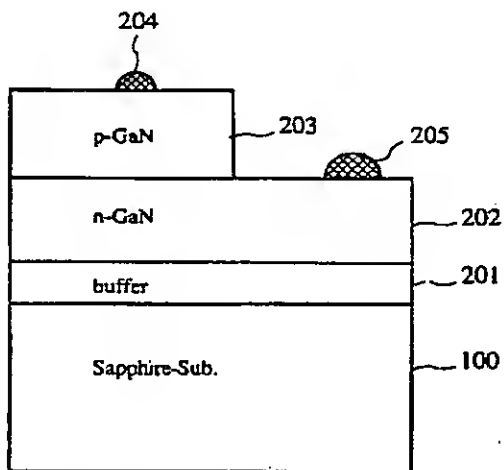
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁴

H01S 3/18

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/302

F